

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Eletr deposição de ligas de Zn-Co produzidas em meio de citrato a partir de corrente pulsada simples

Julyana R. Garcia^a, Dalva C. B. do Lago^b, Lilian F. Senna^c

Abstract

There is a great interest in Zn-Co alloy coatings obtained by pulsed current deposition due to the high adhesion and low porosity presented by these coating. When produced from aqueous solutions of the metallic salts, these coatings usually present an anomalous co-deposition, and the less noble metal is deposited preferentially. Compared to pure zinc coatings, the deposition of this alloy is improved in its anticorrosion properties. In this study, Zn-Co coatings were produced on carbon steel by simple pulsed deposition and under stirring conditions, from baths containing Zn (II) ions (0.05 mol/L), different Co (II) concentrations (0.05 mol/L and 0.10 mol/L) and sodium citrate (0.10 mol/L) as the complexant agent. Four different current densities and four different pulse frequencies were applied to produce the alloy, in triplicate, in order to observe the influence of the Co (II) concentration, the applied current density and the pulse frequencies on the chemical composition of the alloys, on the corrosion current density and the morphological aspects of the Zn-Co alloy layers. Layers ranging from several tons of gray were obtained, generally, without brightness. In all conditions, anomalous coatings were obtained. Higher contents of cobalt were obtained at higher current densities for both Co (II) concentrations.

Keywords: Electrodeposition, pulsed current, Zn-Co alloys, sodium citrate.

Resumo

Revestimentos de ligas de Zn-Co obtidos por corrente pulsada despertam grande interesse devido a sua melhor aderência e porosidade. Tais revestimentos, quando produzidos a partir de solução aquosa de sais metálicos, costumam apresentar uma codeposição anômala, onde o metal menos nobre se deposita preferencialmente. Comparativamente aos revestimentos de zinco puro, a deposição desta liga possui melhores propriedades anticorrosivas. No presente trabalho, foram produzidos revestimentos de liga Zn-Co sobre aço-carbono por deposição pulsada simples, em banhos contendo íons Zn (II) (0,05 mol/L), diferentes concentrações de Co (II) (0,05 mol/L e 0,10 mol/L) e citrato de sódio (0,10 mol/L) como agente complexante. Quatro diferentes densidades de corrente e quatro diferentes frequências de pulso foram aplicadas para a produção da liga, em triplicata, tendo como objetivo avaliar a influência da concentração de Co (II), da densidade de corrente aplicada e da frequência de pulso na composição da liga, na densidade de corrente de corrosão e na morfologia dos depósitos de

^aAluna de Doutorado Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - UERJ

^bProfessora, D.Sc. Engenharia de Materiais e Metalurgia, DQA - UERJ

^cProfessora, D.Sc. Engenharia de Materiais e Metalurgia, DQA - UERJ

liga Zn-Co. Obtiveram-se camadas com variadas tonalidades de cinza, quase sempre sem brilho. Em todas as condições foram obtidos revestimentos anômalo. Maiores teores de cobalto foram obtidos para maiores densidades de corrente, para ambas as concentrações de cobalto.

Palavras-chave: Eletrodeposição, corrente pulsada, ligas de Zn-Co, citrato de sódio.

Introdução

A eletrodeposição é um processo eletroquímico que permite a produção de revestimentos sobre superfícies de materiais condutores, permitindo a modificação e a funcionalização das mesmas. Na produção de revestimentos de ligas metálicas por eletrodeposição, torna-se necessário que a redução de todos os metais formadores da liga ocorra simultaneamente no catodo. Para isso, são geralmente empregados agentes complexantes, os quais diminuem a atividade dos íons que se depositam mais facilmente em um determinado sistema, a fim de que sejam obtidas camadas com as características desejadas. O agente complexante mais empregado é o cianeto, apesar de sua notória toxicidade (1). Contudo, ligantes alternativos e ambientalmente não agressivos têm sido estudados como substitutos ao cianeto em banhos eletrolíticos. Entre eles, destaca-se o banho à base de citrato de sódio (2). Aditivos niveladores, abrillantadores e aliviadores de tensão também podem ser adicionados, a fim de melhorar a qualidade destes revestimentos (3).

A codeposição de ligas de Zn-Co promove uma melhoria nas propriedades anticorrosivas de substratos de aço, em comparação com os revestimentos de Zn puro (4,5), os quais atuam como camada de sacrifício (6). Segundo Brenner, a deposição desta liga é considerada anômala, ou seja, o metal menos nobre (zinco) tem sua deposição favorecida (7). Porém, em determinadas condições experimentais, o metal mais nobre pode ter sua deposição favorecida (8,9). Estas ligas podem ser produzidas pela aplicação de corrente contínua ou corrente pulsada. O uso de corrente pulsada apresenta como vantagem a formação de revestimentos com propriedades superiores àquelas obtidas por camadas depositadas por corrente contínua, tais como melhor aderência, porosidade, resistência à corrosão, resistividade, ductibilidade, controle de dureza e obtenção de grãos mais refinados (10).

Neste trabalho, foram produzidos revestimentos de liga de Zn-Co a partir de banhos contendo sais de íons Zn (II) (0,05 mol/L) e de Co (II) (0,05 mol/L e 0,10 mol/L), além de citrato de sódio como agente complexante (0,10 mol/L), empregando corrente pulsada simples. O objetivo deste estudo foi verificar a influência da concentração de Co (II) ($[Co^{2+}]$), da frequência de pulso (F) e da densidade de corrente aplicada (i) nos teores de elementos depositados na liga (%m/m), na densidade de corrente de corrosão, na microestrutura e na morfologia dos depósitos de liga Zn-Co.

Metodologia

Eletrodeposição das ligas Zn-Co

Os ensaios de eletrodeposição por corrente pulsada simples, na forma de onda quadrada, foram realizados sob agitação constante (300 rpm) e em temperatura ambiente, utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302, empregando-se as soluções apresentadas

na Tabela 1. A forma da onda foi verificada com o auxílio de um osciloscópio digital TEKTRONIC TDS1001B.

Tabela 1– Composição química dos eletrólitos estudados

Solução	Composição (mol/L)			pH
	CoSO ₄ .6H ₂ O	ZnSO ₄ .5H ₂ O	Na ₃ C ₅ H ₆ O ₇	
1	0,05	0,05	0,10	6,23
2	0,10	0,05	0,10	5,63

Um sistema de três eletrodos foi utilizado, sendo o contraeletrodo uma rede cilíndrica de platina e o eletrodo de trabalho uma placa de aço ao carbono AISI 1020, cuja área exposta era de $4,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, previamente polida com lixas d'água de granulometria de 100 a 600. O eletrodo de trabalho foi previamente desengordurado em solução alcalina de lauril sulfato de sódio, a 80 °C por 10 min. O contraeletrodo foi decapado por 1 min em solução 10 % v/v de HNO₃. Ambos os eletrodos foram posteriormente lavados com água deionizada, álcool etílico e por fim secos. O potencial foi lido contra um eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESS).

Para ambas as soluções, os experimentos foram realizados em triplicata com densidades de corrente 10,0 A/m²; 20,0 A/m²; 40,0 A/m²; e 80,0 A/m², selecionadas em estudos anteriores (12). Foram utilizados quatro valores de frequências (F) para o pulso: 100 Hz, 500 Hz, 1000 Hz e 2000 Hz. Os ensaios foram realizados nas condições descritas na Tabela 2.

Tabela 2– Condições para a produção de revestimentos de Zn-Co com corrente pulsada

Ensaio	F (Hz)	I _m (A)	i(A/m ²)	t _{total} (ms)	t _{on} (ms)	I _c (A)	t _{off} (ms)	I _a (A)
A	100	0,0049	10	10	3	0,01633	7	0
B	100	0,0098	20	10	3	0,03267	7	0
C	100	0,0196	40	10	3	0,06533	7	0
D	100	0,0392	80	10	3	0,13067	7	0
E	500	0,0049	10	2	0,6	0,01633	1,4	0
F	500	0,0098	20	2	0,6	0,03267	1,4	0
G	500	0,0196	40	2	0,6	0,06533	1,4	0
H	500	0,0392	80	2	0,6	0,13067	1,4	0
I	1000	0,0049	10	1	0,3	0,01633	0,7	0
J	1000	0,0098	20	1	0,3	0,03267	0,7	0
L	1000	0,0196	40	1	0,3	0,06533	0,7	0
M	1000	0,0392	80	1	0,3	0,13067	0,7	0
N	2000	0,0049	10	0,5	0,15	0,01633	0,35	0
O	2000	0,0098	20	0,5	0,15	0,03267	0,35	0
P	2000	0,0196	40	0,5	0,15	0,06533	0,35	0
Q	2000	0,0392	80	0,5	0,15	0,13067	0,35	0

A densidade de corrente média (i_m) e a densidade de corrente catódica (i_c) foram calculadas a partir das equações 1 e 2 (10-14). No presente trabalho, utilizou-se corrente pulsante simples; logo, a densidade de corrente anódica (i_a) foi sempre nula. Para o ciclo de trabalho (γ), adotou-se um valor fixo de 30 % (12,15).

$$I_m = \frac{I_c \times t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100\% \quad (2)$$

Os teores dos elementos formadores da liga foram obtidos, após dissolução dos depósitos em ácido nítrico 20 % v/v, por espectrometria de absorção atômica por chama (*Perkin-Elmer AAnalyst 300*).

Caracterização dos revestimentos

As análises morfológicas das camadas produzidas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) VP- SEM LEO 1450 (IBRAG/UERJ), utilizando alto vácuo (10^{-5} Pa), modo de elétrons secundários e tensões de 20 kV. As amostras foram adaptadas ao suporte com fita condutora.

Para a caracterização microestrutural dos revestimentos, foi utilizado um difratômetro de raios X RIGAKU MINIFLEX II (DQA-IQ/UERJ) usando uma fonte de cobre de 40 kV de tensão e 25 mA de corrente. A varredura foi feita em faixa de 2θ variando de 10° a 120° , com velocidade de varredura de $0,050^\circ/s$.

Resultados e discussão

Os revestimentos produzidos a partir dos ensaios de eletrodeposição por corrente pulsada simples (CPs) possuíam coloração variando do cinza claro ao escuro. Apresentaram-se rugosos, com pouco brilho em menores F e sem brilho em maiores F.

Eficiência de Corrente Catódica (E_f)

Os valores de eficiência de corrente catódica (E_f) variaram de 17 % (E2) a 98 % (Q2). A E_f máxima foi obtida para os maiores valores de $[Co^{2+}]$, I e F, conforme mostra a Figura 1.

Um dos problemas anteriormente verificados para a produção destes revestimentos empregando corrente contínua era o baixo valor de E_f observado, em função do favorecimento da reação de redução de H^+ (11). Devido à utilização de corrente pulsada simples e da relação constante entre t_{on} e t_{off} , fazendo com que ambos decrescessem com o aumento de F, seria esperado que o aumento de F causasse menor redução de H^+ e a diminuição da polarização por concentração, elevando assim os valores de E_f encontrados. Contudo, este comportamento só foi verificado para maiores valores de I e $[Co^{2+}]$. Para quase todos os valores de I, nota-se

que o valor de E_f em menores F é sempre superior aos demais resultados obtidos, provavelmente em função do fato de que maiores valores de t_{on} favorecem à maior redução de H^+ e conseqüentemente a formação de maior quantidade de $Zn(OH)_2$ conforme também evidenciado por Gharahcheshmeh e Sohi (16).

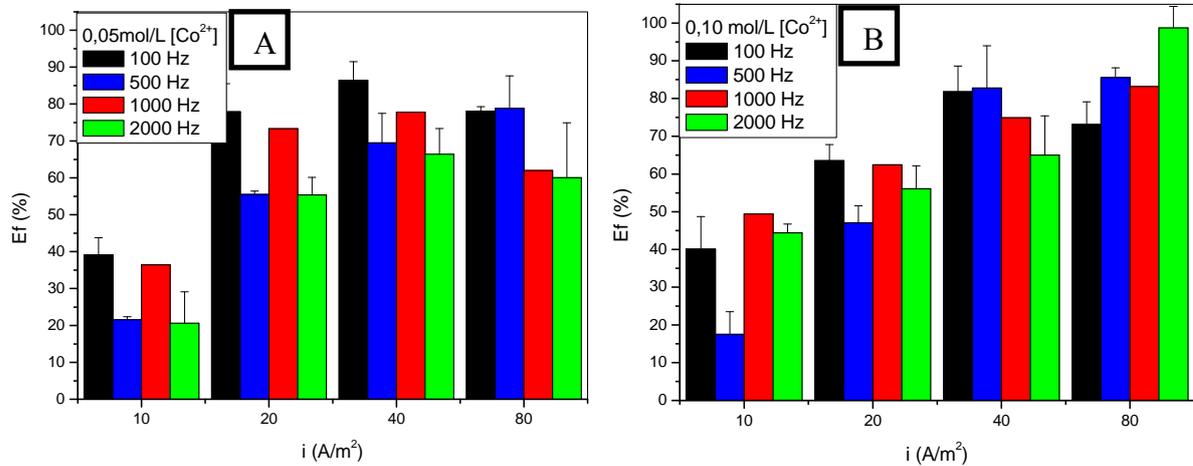


Figura 1- Valores médios da E_f da liga Zn-Co depositada sobre aço-carbono, empregando CPs. (A): Solução 1, (B): Solução 2 da Tabela 1, em função de i .

Ainda assim, a ação conjunta de t_{on} , t_{off} , i , $[Co^{2+}]$ precisa ser melhor esclarecida para que se tenha uma conclusão definitiva dos efeitos destes parâmetros sobre E_f .

Teor dos elementos na liga

A Figura 2 apresenta os resultados referentes a porcentagem em massa de Zn e de Co em função de i , $[Co^{2+}]$ e F . Observa-se que em todos os casos as deposições foram anômalas, ou seja, o teor de Co no revestimento foi sempre inferior àquele presente nas soluções (47,43 % m/m e 64,35 % m/m para as soluções 1 e 2, respectivamente) e também inferior ao teor de Zn no depósito, independente dos parâmetros variados. Os maiores valores de teores de Co foram obtidos em revestimentos produzidos a partir da solução 2 (maior $[Co^{2+}]$).

É interessante observar, contudo, que o efeito da F é diferente para cada $[Co^{2+}]$. Para os revestimentos produzidos em $80 A/m^2$ na solução 1 (menor $[Co^{2+}]$), o maior teor de Co foi obtido em $F = 1000 Hz$, embora elevados valores também tenham sido observados para $F = 100 Hz$ e $2000 Hz$. Por outro lado, nas condições de maior $[Co^{2+}]$ (solução 2), o maior teor de Co é encontrado em $F = 100 Hz$, em $80 A/m^2$, mas altos valores também são verificados em $F = 1000 Hz$. É interessante notar, ainda, que para os outros valores de i , não houve diferenças significativas entre os valores de teor de Co para os valores de F usados. Não se observou, porém, nenhuma relação direta do teor dos metais com E_f (Figura 1).

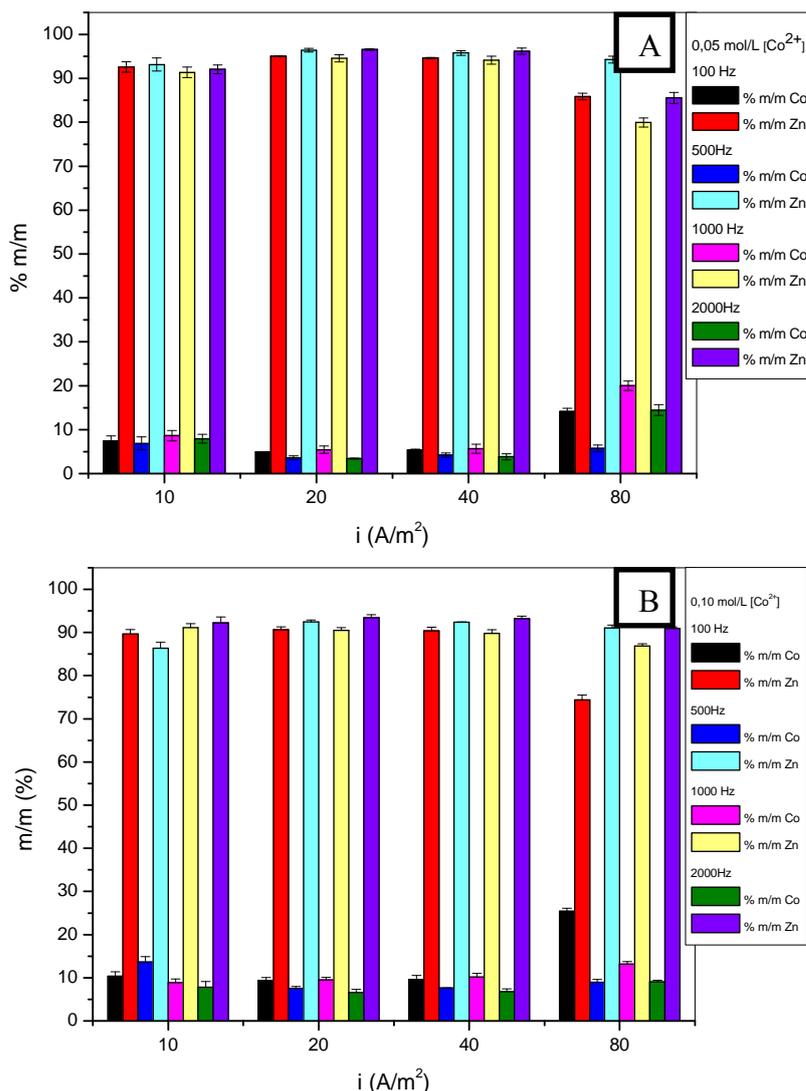


Figura 2 - Teor dos elementos na liga depositada, em corrente pulsada, a partir dos banhos da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada. (A) solução 1 e (B) solução 2.

Como os íons Zn^{2+} se reduzem mais facilmente em função do processo anômalo, a deposição de Zn^{2+} é acelerada em elevados valores de i , esgotando rapidamente a quantidade de íons Zn^{2+} próxima ao catodo. Este esgotamento dos íons Zn^{2+} pode também justificar um maior teor Co, em menor F , nos maiores valores de i e $[Co^{2+}]$ utilizados, pois em baixas F , o tempo de relaxação (t_{off}) é muito elevado, fazendo com que o metal mais prontamente depositável (Zn) fique empobrecido na região próxima ao catodo favorecendo a deposição do metal mais nobre (16). Em maiores F , o tempo de relaxação diminui, assim como a depleção dos íons Zn^{2+} na solução próxima ao catodo, conseqüentemente, depositando menor quantidade de Co (17). Esse comportamento foi observado para a solução 2 (Figura 2B).

Entretanto, esse mesmo comportamento não foi verificado para a solução de menor $[Co^{2+}]$ (Figura 2A) indicando que, possivelmente, um efeito sinérgico deve ocorrer entre os parâmetros $[Co^{2+}]$, F e i convergindo na obtenção de ligas com maiores teores de Co em maiores valores de i e elevadas F . Novos experimentos são necessários, provavelmente

empregando um planejamento de experimentos, para a obtenção de um resultado mais conclusivo.

Empregando tanto parâmetros variáveis ($t_{\text{off}} = 6$ ms a 60,7 ms, $t_{\text{on}} = 6$ ms a 15 ms e $i_p = 200$ A/m² a 1300 A/m²), como parâmetros fixos ($t_{\text{off}} = 21$ ms, $t_{\text{on}} = 6$ ms e $I_p = 500$ A/m²), Chandrasekar, Shanmugasiganami e Pushpavanam (15) também observaram a relação do aumento do teor de [Co²⁺] na solução com a produção de revestimentos com maior teor de Co na liga. Além disso, verificaram que, para os parâmetros fixos, o teor de Co aumentava com i . Esta relação também ocorria para os ensaios de parâmetros variáveis quando t_{off} era maior que 11 ms, independente da presença de aditivos no banho. Guarahchesmeh e Sohi (16), em $t_{\text{off}} = 20$ ms e $i_p = 16,5$ A/m², observaram que em maiores t_{on} e menores F , houve diminuição do teor de Co, que poderia estar relacionada com a despolarização da superfície do eletrodo. Esse efeito da despolarização da superfície do eletrodo também foi observado em estudos de curvas de polarização de Ashassi-Sorkhabiet *et al.* (18) para ligas de Zn-Ni em banhos de cloreto contendo aditivos (lauril sulfato de sódio, gelatina e sacarose), em pH = 3,5.

Em todos os revestimentos produzidos a partir de corrente pulsada foram obtidos teores de Zn > teores de Co. Este comportamento pode estar relacionado com a não estabilização da região faradaica, já que a corrente aplicada é utilizada para carregar a dupla camada e consumir os íons que estão nela através da deposição. Em menores t_{off} , não há reestabelecimento do equilíbrio, pois o tempo para o descarregamento da dupla camada não é alcançado e a corrente faradaica não decresce até zero, não ocorrendo o retorno à situação inicial (19).

Stankevičiūtė *et al.* (20) obtiveram resultados semelhantes com maiores valores de teor de Co em maiores valores de corrente de deposição ($i = 15$ mA/cm²), empregando microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCM), para a deposição de Zn-Co a partir de corrente pulsada. Foram produzidos revestimentos anômalos devido a um aumento na massa no início da eletrólise, maior do que a prevista pela lei de Faraday. Este aumento anormal de massa indicaria a formação de uma camada de compostos dificilmente solúveis. A formação dessa camada durante o pulso poderia ser explicada pela redução de hidrogênio e consequente aumento do pH nas vizinhanças do catodo, causando a oscilação do hidróxido de zinco ou a formação desta camada no intervalo entre os pulsos (durante o t_{off}).

É possível sugerir que i e F para maiores [Co²⁺] sejam parâmetros importantes para a otimização de dados a partir de um planejamento.

Caracterização morfológica

É importante ressaltar que o teor de Co presente na liga não é o único fator responsável para uma boa resistência à corrosão. A morfologia e a microestrutura dos depósitos também são parâmetros muito importantes e devem ser considerados. Desse modo, foram selecionados os revestimentos de liga Zn-Co com maior teor de Co e de menor teor de Co produzidos a partir das Soluções 1 (M1 e G1, respectivamente) e 2 (D2 e P2, respectivamente) para a caracterização morfológica, apresentadas nas Figuras 3 e 4.

Estudos afirmam que os revestimentos produzidos a partir de corrente pulsada simples e em altas frequências possuem grãos mais refinados (10, 16, 21, 22). O revestimento produzido a

partir da solução de menor $[Co^{2+}]$, em maior i e com maior teor de Co (M1) possui o menor tamanho grão. Assim como ocorre para a solução de maior $[Co^{2+}]$, em maior i e com maior teor de Co (D2) também apresenta o menor tamanho grão, conforme resultados mostrados nas Figuras 3 e 4.

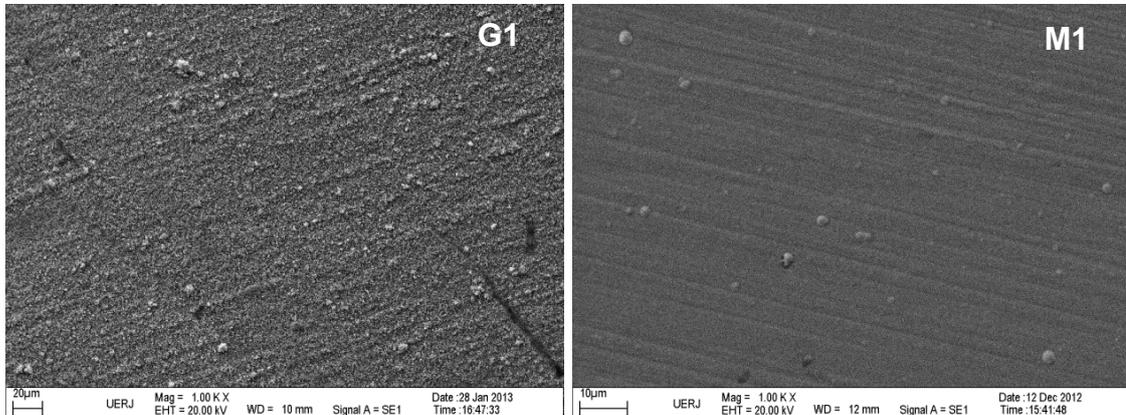


Figura 3 - Micrografias dos depósitos de liga Zn-Co, produzidas a partir de corrente pulsada e da solução 1, das condições selecionadas da Tabela 3

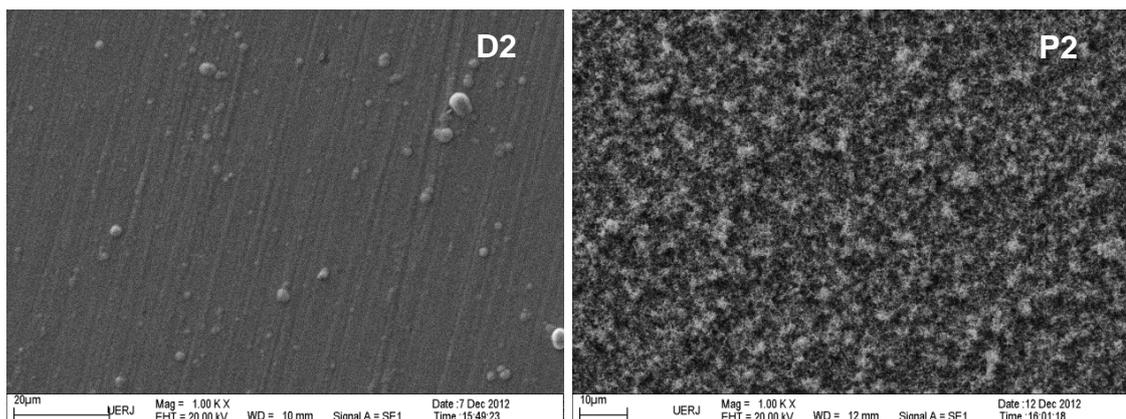


Figura 4 - Micrografias dos depósitos de liga Zn-Co, produzidas a partir de corrente pulsada e da solução 2, das condições selecionadas da Tabela 3.

Observa-se um decréscimo no tamanho do grão para maiores teores de Co. A maioria das amostras selecionadas apresentou homogeneidade superficial, exceto P2 que apresentou pequenas aglomerações. A morfologia da amostra pareceu, também, variar com o aumento da densidade de corrente aplicada. Revestimentos obtidos a partir de corrente pulsada apresentaram estruturas mais homogêneas e menores tamanhos de grãos, corroborando os resultados de Ramanauskas *et al.* (23).

A partir apenas da visualização das micrografias, não pode ser verificada qualquer relação entre o aumento do tamanho do grão e a alteração da frequência do pulso. O efeito de F , t_{on} e t_{off} não pode ser previsto pelos experimentos realizados, pois a cristalização também é influenciada pela composição do banho e os fenômenos de adsorção e dessorção (23).

Conclusões

A presença de citrato de sódio como ligante e a combinação dos parâmetros de deposição densidade de corrente (i), concentração ($[\text{Co}^{2+}]$) e a frequência (F) permitiu a obtenção de ligas Zn-Co com diversas composições químicas. Os revestimentos produzidos apresentaram coloração que variava de cinza claro a escuro, dependendo das condições de deposição.

A eficiência de corrente catódica (E_f) máxima foi obtida para ensaios com maior valor de $[\text{Co}^{2+}]$, i e maior frequência de pulso (F), enquanto que a menor E_f também foi encontrada para a maior F , porém em menores valores de i e $[\text{Co}^{2+}]$.

Um aumento da densidade de corrente (i) e concentração ($[\text{Co}^{2+}]$) tendem a favorecer a elevação da eficiência de corrente catódica (E_f). Enquanto que a variação na frequência (F) não produziu uma tendência uniforme em nenhuma das condições de densidade de corrente (i) e concentração ($[\text{Co}^{2+}]$) estudadas.

Foram sempre obtidos depósitos com teor de Zn > teor de Co, encontrando-se maiores valores de teor de Co em maiores i , para qualquer valor de concentração ($[\text{Co}^{2+}]$) estudado.

Não se observou uma relação direta entre o aumento de $[\text{Co}^{2+}]$ e da frequência de pulsos (F), embora este parâmetro, juntamente com a concentração ($[\text{Co}^{2+}]$) tenham afetado o teor de Co. Para todas as condições experimentais, obtiveram-se apenas revestimentos anômalos, o que pode estar relacionado com o tempo anódico (t_{off}) curtos, o que não permitiria o completo descarregamento da dupla camada.

Os revestimentos produzidos a partir de corrente pulsada apresentaram grãos refinados e uniformes. Revestimentos com maiores teores de Co apresentaram menores tamanhos de grãos.

Referências bibliográficas

- (1) SENNA, L. F. de; DÍAZ, S. L.; SATHLER, L. Electrodeposition of copper-zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, Brazil. v. 33, n. 12, p. 1155-1161. Dec. 2003.
- (2) SILVA, F.L.G.; GARCIA, J.R.; CRUZ, V.G.M.; LUNA, A.S.; LAGO, D.C.B.; SENNA, F.L. Response surface analysis to evaluate the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Co alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, Brazil. v.38, n. 12, p. 1763-1769, Dec. 2008.
- (3) VAGRAMYAN T. A. **Electrodeposition of alloys**: mechanism of simultaneous reaction of metal ions, Jerusalem: Israel Program of Scientific Translation Ltd. 1970.
- (4) SZCZYGIEL, B.; LASZCZYNSKA, A.; TYLUS, W. Influence of molybdenum on properties of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings. **Surface & Coatings Technology**, Wrocław, Poland. v. 204, n. 9-10, p. 1438-1444, 2010.
- (5) CHEN, P.Y; SUN, I,W. Electrodeposition of cobalt and zinc-cobalt alloys from a lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt. **Electrochimica Acta**. Tainan, Taiwan. v. 46, n. 8, p. 1169-1177. Jan., 2001.
- (6) GENTIL, V. **Corrosão**, Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos S. A., 2007.

- (7) BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys**- v.2, New York. Academic Press. 1963.
- (8) ROVENTI, G.; BELLEZZE, T.; FRATESI, R. Electrochemical study on the inhibitory effect of the underpotential deposition of Zn–Co alloy electrodeposition. **Electrochimica Acta**, Ancona, Italy. v. 51, n. 13, p. 2691-2697. March, 2006.
- (9) KIRILOVA, I., IVANOV, I., RASHKOV, ST. Electrodeposition of Zn–Co alloy coatings from sulfate–chloride electrolytes. **Journal Applied Electrochemistry**. Sofia, Bulgária. v. 27, n. 12, p. 1380 – 1384. Dec., 1997.
- (10) PUIPPE, J.C.; LEAMAN, F. **Theory and Practice of Pulse Plating**. 1ª Edição. Orlando: American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986.
- (11) GARCIA, J.R. **Eletr deposição de ligas Zn-Co por corrente contínua e pulsada simples, a partir de banhos ambientalmente não agressivos**. 2013. 125 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. março, 2013.
- (12) LAGO, D.C.B. **Estudo de parâmetros de eletrodeposição de cobre em eletrólito de pirofosfato com o uso de formas moduladas de corrente**. 1993. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 1993.
- (13) PERGER, G.; ROBINSON, P.M. Pulse plating – retrospects and prospects. **Metal Finishing**, Melbourne, Australia, v. 77, n. 12, p. 17-19. Dec., 1979.
- (14) OLSON, R. Applications of pulse plating. **Plating and Surface Finish**. v. 68, p. 38-39. April, 1981.
- (15) CHANDRASEKAR, M.S.; PUSHPAVANAM, M. Pulse and pulse reverse plating— Conceptual, advantages and applications. **Electrochimica Acta**, India, v. 53, n. 8, p. 3313–3322. March, 2008.
- (16) GHARAHCHESHMEH, M. Heydari; SOHI, M. Heydarzadeh. Pulse electrodeposition of Zn-Co alloy coatings obtained from an alkaline bath. **Materials Chemistry and Physics**, Texas, USA, v. 134, n. 2-3, p. 1146-1152. June, 2012.
- (17) THANGARAJ, V.; UDAYASHANKAR, N.K.; HEGDE, A.C. Development of Zn-Co alloy coatings by pulsed current from chloride bath. **Journal of Chemical Technology**, Indian, v. 15, n. 6, p. 581-587. Nov., 2008.
- (18) ASHASSI - SORKHABI, H., HAGRAH, A.; PARVINI-AHMADI, N.; MANZOORI, J. Zinc - nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current. **Surface and Coatings Technology**, Iran, v. 140, n. 3, p. 278 -283. June, 2001.
- (19) SANTOS, C.R.T. **Codepósitos de Zn-Co – estudo do processo de eletrodeposição por corrente pulsada**. 1998. 125p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. Abril, 1998.
- (20) STANKEVIČIŪTĖ, A.; LEINARTAS, K.; BIKULČIUS, G.; VIRBALYTE, D.; SUDAVIČIUS, A.; JUŠKĖNAS, E. Deposition of Zn-Co by constant and pulsed current. **Journal of applied electrochemistry**, Lithuania, v. 28, n.1, p. 89-95. Jan., 1998.
- (21) OSERO, N.M. An overview of pulse plating. **Plating and Surface Finish** p. 20-22. 1986.
- (22) DEVARAJ, G.; GURUVIAH, S.; SESHADRI, S. K. Pulse Plating. **Materials Chemistry and Physics**, India, v. 25, p. 439-461. 1990.
- (23) RAMANAUSKAS, R.; GUDAVIČIŪTĖ, L.; JUŠKĖNAS, R.; ŠČIT, O. Effect of pulse plating on the composition and corrosion properties of Zn–Co and Zn–Fe alloy coatings. **CHEMIJA**, Vilnius, Lithuania, v. 19, n. 1, p. 7-13. 2008.